



液相合成による触媒微粒子の担体上への選択析出とその構造制御

著者	柳橋 宣利
号	57
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	工博第4798号
URL	http://hdl.handle.net/10097/61458

氏名	やぎはし のりとし
授与学位	柳 橋 宣 利
学位授与年月日	博士 (工学)
学位授与の根拠法規	平成25年3月27日
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項
学位論文題目	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 応用化学専攻
指導教員	液相合成による触媒微粒子の担体上への選択析出とその構造制御
論文審査委員	指 導 教 員 東北大学教授 村松 淳司
	主査 東北大学教授 村松 淳司 東北大学教授 富重 圭一
	東北大学教授 本間 格

論文内容要旨

液相における簡便な触媒金属粒子の担体への析出法として、含浸法や共沈法がよく知られている。しかし、含浸法や共沈法を用いた場合、担体と粒子間の結合が弱いことや気相中高温で還元することにより金属粒子同士が凝集・シンタリングして大粒径かつ粒度分布の広い粒子が生成するため (Fig. 1) 低活性となる。そこで、ナノサイズの単分散かつ均質な高担持触媒を調製するために、液相中で金属前駆体を担体上へ強く吸着させ、かつ低温での液相還元により、粒子と担体とのインタラクションが強固となり、融合や流出を抑制可能な液相還元選択析出法が開発された (Fig. 2) ¹⁾。また、この合成法は高分散かつ均質な高担持触媒の調製が可能だけでなく、還元剤や配位子の選択により異なる2金属間の還元速度を等しく調整することで、均質な合金触媒合成に対しても応用が可能である。そこで本研究では、第2章において液相還元選択析出法を利用したマイクロリアクター内部流路におけるアルミナ担持Cu-ZnO触媒ナノ粒子の合成法、第3章および第4章において液相還元選択析出法を用いたシリカ担持Rh-Te金属間化合物ナノ粒子の合成法の開発を目的とした。

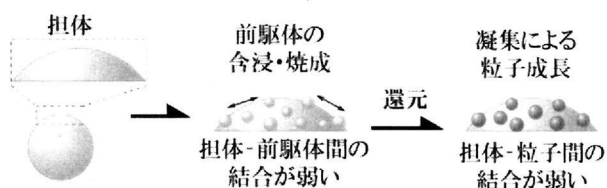


Figure 1. Concept of impregnation.

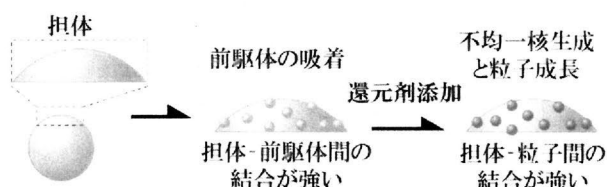


Figure 2. Concept of liquid phase selective deposition.

第1章 緒論

本章では、本研究の背景を述べ、従来の液相合成による触媒微粒子調製法の問題点を明らかにし、その問題点を解決するため採用した液相還元選択析出法の利点および可能性について示した。本論文では液相還元選択析出法を応用することにより、既往の調製方法では調製が困難であったマイクロリアクター内部流路におけるアルミナ担持Cu-ZnO触媒ナノ粒子およびシリカ担持Rh-Te金属間化合物ナノ粒子の調製方法の開発を目的とした。

第2章 液相還元選択析出法によるアルミナ担持 Cu-ZnO 触媒ナノ粒子の合成

アルミナ担持 Cu-ZnO 触媒はメタノール水蒸気改質反応に対して触媒活性を示す。メタノール水蒸気改質反応は携帯型電子機器用小型燃料電池へのモバイル型水素供給源として研究が進められているが、複雑な構造を有する改質器の小型化が課題であった。そこで、小型で高効率な反応を可能とするマイクロリアクターの導入が検討されたが、マイクロリアクター流路への触媒担持には含浸法や共沈法では粒子を担持できないという問題がある。この原因として含浸法や共沈法では生成する粒子と担体間の相互作用が弱く、流路上の担体への粒子の吸着が弱いと考えられる。そこで本章では液相還元選択析出法を用いて、Cu および Zn 前駆体をアルミナ担体へ強固に結合させることで、高分散かつ高担持な Cu-ZnO ナノ粒子が担体に強固に結合する調製方法の開発、ならびにその方法を用いてマイクロリアクター流路上に Cu-ZnO 触媒ナノ粒子を直接調製・担持する方法の開発を行った。

触媒金属微粒子の前駆体イオンを担体へ強固に吸着させるため、担体であるアルミナの表面電荷と前駆体の電荷が異符号となる pH=10 の下で合成を行った。また、pH=10 においても水酸化物沈殿を起こさず、前駆体を安定に溶解させるため、錯体濃度計算を用いてその条件を満たす錯化剤を求めたところ、セリンとクエン酸が該当した。これにより前駆体錯体が溶液内で生成し、水酸化物の形成による沈殿を抑制した。これらの調整を行った前駆体溶液を還元剤溶液と混合した後、素早くマイクロリアクターへ注入した。反応溶液が充填されたリアクターを 100 °C に加熱することで前駆体を還元し、Cu-ZnO 触媒ナノ粒子をマイクロリアクター流路に直接担持した。担持したマイクロリアクターは、メタノール水蒸気改質反応により触媒活性を評価することで、触媒が均一に担持されていることを確認した。

合成した粒子の TEM 像から粒子は担体上に担持されていることが確認され、Cu ナノ粒子の粒径は 12 nm であった。また、XRD 測定から合成した粒子は Cu および ZnO と担体の Al₂O₃ からなることが確認された (Fig. 3)。触媒を担持したマイクロリアクターを用いてメタノール水蒸気改質反応を行ったところ、反応開始直後から活性を示した。そのため、マイクロリアクターの流路に触媒が担持されていることが確認された²⁾。しかしながら、反応開始 65 min 後には失活し、反応後のマイクロリアクター流路を確認したところ、酸化銅の赤褐色を呈していた。これは、メタノールや生成した水素による活性点である Cu 表面の還元が不十分となったためと考えられ、実際の利用に際しては、空間速度ならびに原料供給量の最適化が必要であると考えられる。

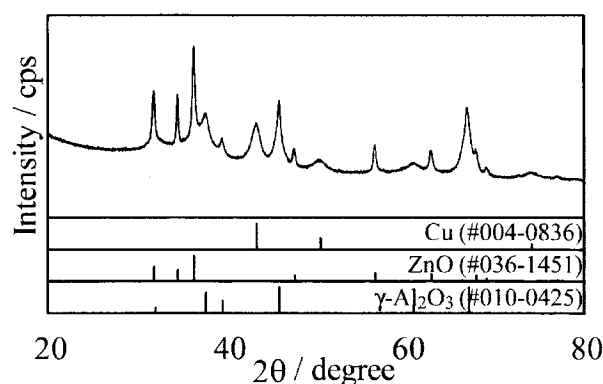


Figure 3. XRD pattern of Cu-ZnO/Al₂O₃ catalyst synthesized in the presence of serine and citric acid.

第3章 液相還元選択析出法による Rh-Te 金属間化合物ナノ粒子の合成

Rh-Te系触媒はブタジエンから1,4-ジアセトキシブテン (DABE) を合成する反応に活性があることが報告され

ており、従来のPd-Te系触媒よりもブタジエンの転化率およびDABEに対する選択性の面で優れている。しかし、Rhが反応中に溶出することにより触媒活性が急激に低下することが問題となっている。これは、触媒粒子中でRh原子とTe原子が隣接せず、RhもしくはTeのみが局在し、均一に両元素が配置された構造を有していないためと考えられており、この溶出を抑制するためには、均一な構造を持つ合金粒子を合成する必要がある。そのためには、2種の金属間の還元速度差を還元剤や前駆体配位子の制御により等しくすることが必要となる。そこで本章では、2種の金属間の還元速度を制御した条件の下で液相還元選択析出法を用いて、両原子が規則的に配列し均一な構造を持つRh-Te金属間化合物の合成法の開発を行った。

Rh-Te ナノ粒子の合成は、担体に対する pH の影響や前駆体の加水分解による酸化物の析出を防ぐため、エチレングリコールを溶媒に使用した。前駆体とした酢酸ロジウムとテルル酸を生成物の組成が Rh_3Te_2 となるようにエチレングリコールに加え、更にヒドロキノンを加えた後、溶液を加熱することで反応させ、黒色の沈殿物を得た。沈殿物を濾過、洗浄した後、水素流通下で熱処理を行うことで合金粒子を調製した。

合成した Rh-Te 合金ナノ粒子の結晶構造はXRD測定より Rh_3Te_2 の単一相からなることが確認された (Fig. 4)。

このとき比較のためにヒドロキノンを添加せず合成を行ったところ、Rh と Rh_1Te_1 の混相が形成した。これらの結果より、ヒドロキノンの添加が Rh_3Te_2 構造の形成に必要な要因であると考えられる³⁾。そのため、第4章において、合成した粒子の構造を Extended X-ray Analysis of Fine Structure (EXAFS) により更に詳細に解析を行った。また、第3章において確立した合成法を担体への担持へ応用した。

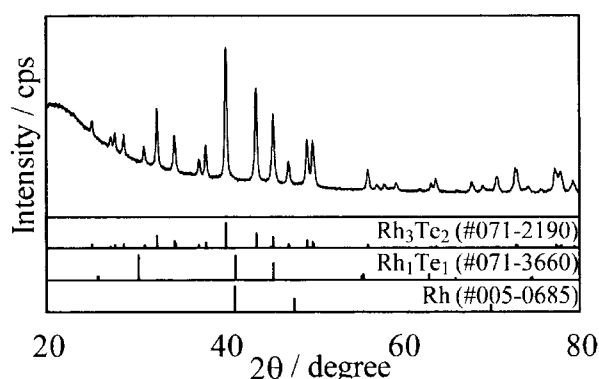


Figure 4. XRD pattern of Rh-Te nanoparticles synthesized in the presence of hydroquinone.

第4章 Rh_3Te_2 金属間化合物ナノ粒子の構造解析と担体への担持

第3章で得られた Rh_3Te_2 合金ナノ粒子について EXAFS を用いてその結晶構造のより詳細な解析を行った。また、開発した合成方法を用いて、担体上へ Rh_3Te_2 ナノ粒子の担持を行った。

EXAFS は高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory-Advanced Ring のビームライン NW10A において透過法により測定した。得られた振動はフーリエ変換した後、カーブフィッティングから Rh-Te 間の結合距離を算出した。

合成した合金ナノ粒子と標準試料の Rh (Fig.5 (A)) および Te (Fig.5 (B)) の K 吸収端における EXAFS のフーリエ変換スペクトルを示す。Rh 吸収端では、 $r = 0.2 - 0.3 \text{ nm}$ の位置に Rh-Rh および Rh-Te 結合に由来するピークが確認され、ピーク形状は Rh_3Te_2 標準物質と一致した。一方、Te 吸収端では、 $r = 0.2 - 0.3 \text{ nm}$ に Te-Rh 結合に由来するピークが確認され、ピーク形状は Rh_3Te_2 標準物質と一致した。算出した Te-Rh 間の結合距離は

0.263 nm であり、これは Rh_3Te_2 標準試料から算出した結合距離と一致した。以上のことから、合成した粒子は Rh_3Te_2 金属間化合物からなることが確認された。

第 3 章で確立した合成方法を応用し、担体とするシリカゲルへの Rh_3Te_2 ナノ粒子の担持を行った。前駆体とヒドロキノンのエチレングリコール溶液をシリカゲルへ細孔充填することで前駆体を担体へ吸着し、これを加熱することで前駆体を還元した。

担体の TEM 像からシリカゲルの細孔内に粒径 約 5 nm の Rh-Te 合金ナノ粒子が確認された (Fig. 6)。得られた粒子の XRD から明確なピークが確認されなかったため、EXAFS により構造を評価した。Rh および Te の K 吸収端において Rh-Te 間の結合が確認され、合金の生成が確認された。しかし、Rh-Te 間の結合距離は標準物質のものより短く、担体の影響によりバルクの Rh_3Te_2 とは異なる Rh_3Te_2 が生成していると考えられる 4)。

第 5 章 総括

本研究では、液相還元選択析出法を用いることで、含浸法や共沈法といった既存の液相法では困難であったマイクロリアクター内部流路上への $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 触媒の担持法、ならびに Rh_3Te_2 金属間化合物触媒の合成法の開発に成功した。 $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ 触媒は、前駆体の配位子を pH と錯化剤であるセリンとクエン酸で制御することにより安定化し、担体上での Cu と ZnO の同時析出を達成した。 Rh_3Te_2 金属間化合物は溶媒であるエチレングリコールにヒドロキノンを添加することにより二金属間の還元速度の調整に成功し Rh_3Te_2 金属間化合物の合成を達成した。これらの触媒のように錯化剤や添加剤の選択により、特殊な条件における触媒の担持や金属間化合物の合成が可能となることを明らかにした。

参考文献

- 1) H. Takahashi, Y. Sunagawa, S. Myagmarjav, K. Yamamoto, N. Sato, A. Muramatsu, *Materials Transactions*, **44**, 2414 (2003).
- 2) N. Yagihashi, M. Nakaya, K. Kanie, A. Muramatsu, Manuscript in preparation.
- 3) N. Yagihashi, M. Nakaya, K. Asakura, A. Muramatsu, *Chemistry Letters*, Submitted.
- 4) N. Yagihashi, M. Nakaya, K. Asakura, A. Muramatsu, Manuscript in preparation.

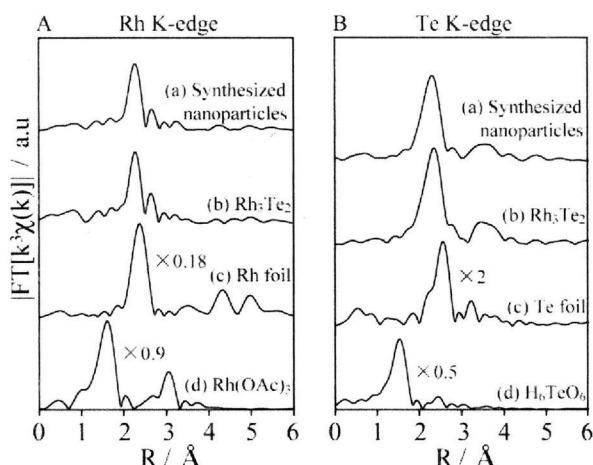


Figure 5. (A) Rh K-edge Fourier transformed EXAFS spectra of the nanoparticles synthesized in the presence of $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (a), standard reference of Rh_3Te_2 (b), standard reference of Rh (c), and standard reference of $\text{Rh}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ (d). (B) Te K-edge Fourier transformed EXAFS spectra of the nanoparticles synthesized in the presence of $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$ (a), standard reference of Rh_3Te_2 (b), standard reference of Te (c), and standard reference of H_6TeO_6 (d).

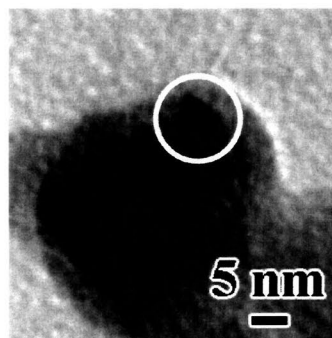


Figure 6. TEM image of nanoparticles on Silica gel.

論文審査結果の要旨

本論文は、従来行われている液相合成では調製が困難な触媒微粒子の調製法の開発を目的として行われた。

第1章では、本研究の背景を述べ、従来の液相合成による触媒微粒子調製法の問題点を明らかにし、その問題点を解決するため採用した液相還元選択析出法の利点および可能性について示した。本論文では液相還元選択析出法を応用することにより、既往の調製方法では調製が困難であったマイクロリアクター内部流路におけるアルミナ担持 Cu-ZnO 触媒ナノ粒子およびシリカ担持 Rh-Te 金属間化合物ナノ粒子の調製方法の開発を目的とした。

第2章では、マイクロリアクターの内部流路へアルミナ担持 Cu-ZnO 触媒ナノ粒子を調製・担持する手法を開発した。Cu および Zn イオンを含む溶液に錯体安定度定数より算出した錯化剤であるセリンとクエン酸を添加することにより、前駆体を安定化させ、更に前駆体と担体の表面電荷を異符号とすることにより、マイクロリアクター内部流路においてアルミナ上に選択的に Cu-ZnO 触媒ナノ粒子を析出・担持が可能であることを見出した。また、作製した触媒担持マイクロリアクターをメタノール水蒸気改質反応により評価し、初期活性の発現が確認されたため、改質反応条件の最適化により高い触媒活性が期待できることを示した。

第3章では、ブタジエンのアセトキシ化に高い触媒活性を示すと予想される Rh₃Te₂ 金属間化合物ナノ粒子を単相で得るために、液相還元選択析出法を応用し調製方法を開発した。エチレングリコールとヒドロキノンの存在下で Rh と Te を還元することにより、2 金属間の還元速度が均一化され、Rh₃Te₂ 金属間化合物ナノ粒子が形成することを見出した。また、XRD および EXAFS を用いた構造評価により、調製した粒子が単相の Rh₃Te₂ からなることを示し、本手法の有効性を示した。

第4章では、第3章で確立した調製方法について、原理の解明を更に進め、液相還元選択析出法の調製過程の役割を明らかにした。また、本手法を応用し触媒として用いるためにシリカゲル担体へ担持し、XRD および EXAFS を用いた構造評価を行い、シリカゲル担体の影響により構造が僅かに異なる Rh-Te 合金が形成したことを示した。

第5章では本論文を総括し、今後の展望を述べた。

以上より、本論文は液相還元選択析出法を応用することにより、既存の手法では調製が困難であった触媒の調製方法の開発に目途が立ち、実用化に向けて進展した。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。